

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-135483

⑬ Int.Cl.

C 09 K 15/34
 A 23 L 3/34
 C 09 K 15/00
 15/06

識別記号

厅内整理番号

2115-4H
 A-7329-4B
 2115-4H
 2115-4H

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月7日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 抗酸化剤

⑯ 特願 昭61-280984

⑰ 出願 昭61(1986)11月26日

⑮ 発明者 岩井好夫	静岡県藤枝市平島625の6
⑮ 発明者 佐野孝文	静岡県庵原郡富士川町南松野1759の4
⑮ 発明者 柏俣操	神奈川県横浜市戸塚区中田町1689
⑮ 発明者 金岡満郎	埼玉県入間市大字新久457の2
⑯ 出願人 三共株式会社	東京都中央区日本橋本町3丁目1番地の6
⑯ 出願人 フジ製糖株式会社	静岡県清水市清閑1丁目4番10号
⑯ 代理人 弁理士 横出庄治	

明細書

1. 発明の名称

抗酸化剤

2. 特許請求の範囲

- (1) 水溶性抗酸化活性物質の一種又は二種以上を含む水溶液 100重量部を必要に応じて相乗剤と共に一種又は二種以上の親油性乳化剤 1~500重量部にて乳化した油中水型の親油性抗酸化剤。
- (2) 水溶性抗酸化活性物質が茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)、没食子酸、アスコルビン酸並びに動植物及び微生物から抽出された水溶性抗酸化成分より選択されたものである特許請求の範囲第1項記載の抗酸化剤。
- (3) 水溶性抗酸化活性物質の一種又は二種以上を含む水溶液中の該活性物質の濃度が5~80重量%である特許請求の範囲第1項及び第2項記載の抗酸化剤。
- (4) 相乗剤が脂肪族ヒドロキシカルボン酸及び油溶性抗酸化活性物質から選択されたもので

ある特許請求の範囲第1項乃至第3項記載の抗酸化剤。

- (5) 相乗剤の添加量が0.1~20重量%である特許請求の範囲第1項乃至第4項記載の抗酸化剤。
- (6) 水溶性抗酸化活性物質の一種又は二種以上を含む水溶液 100重量部を必要に応じて相乗剤と共に一種又は二種以上の親油性乳化剤 1~500重量部にて乳化した油中水型の親油性抗酸化剤 100重量部を一種又は二種以上の親水性乳化剤 0.1~100重量部にて乳化した水中油型の親水性抗酸化剤。
- (7) 水溶性抗酸化活性物質が茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)、没食子酸、アスコルビン酸並びに動植物及び微生物から抽出された水溶性抗酸化成分より選択されたものである特許請求の範囲第6項記載の抗酸化剤。
- (8) 水溶性抗酸化活性物質の一種又は二種以上を含む水溶液中の該活性物質の濃度が5~80重量%である特許請求の範囲第6項及び第7

項記載の抗酸化剤。

(9) 相乗剤が脂肪族ヒドロキシカルボン酸及び油溶性抗酸化活性物質から選択されたものである特許請求の範囲第6項乃至第8項記載の抗酸化剤。

(10) 相乗剤の添加量の0.1～20重量%である特許請求の範囲第6項乃至第9項記載の抗酸化剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は抗酸化剤に関し、更に詳しくは、水溶性抗酸化活性物質を含有する改善された性質を有する製剤化された抗酸化剤に関するもので、水溶性抗酸化活性物質の油脂に対する親和性を高めた強力な抗酸化力を有する抗酸化剤であり、食品、化粧品、医薬品および石油製品などの広い分野に利用される。

〔従来の技術〕

水溶性抗酸化活性物質としては、茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)、没食子酸、アスコルビン

うことなく、水溶性抗酸化活性物質に親油性を付与し、油脂に対する親和性を持たせた抗酸化剤の開発が望まれていた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は、上記の問題点を解決するため水溶性抗酸化活性物質の性質について種々検討を重ねているうちに、該物質を含む水溶液に特定量の親油性乳化剤を加えて油中水型の乳化液とすることによって、安定で抗酸化力の低下しない且つ油脂に対して親和性の高い抗酸化剤を得ることができた。また更にこれに特定量の親水性乳化剤を添加することによって、安定で抗酸化力の低下しない水中油型の親水性抗酸化剤を得ることができた。

即ち、本発明は、水溶性抗酸化活性物質の一種または二種以上を含む水溶液100重量部を一種又は二種以上の親油性乳化剤1～500重量部にて乳化することによって得られた油中水型の親油性抗酸化剤に関するものであり、また更に、この親油性抗酸化剤100重量部を一種又

酸などが知られており、いずれもその強い還元力に基づく高い抗酸化活性が期待されているにも拘らず、油脂に対する溶解度が極めて低いため、油性の状態では本来の強い抗酸化能が発現されにくいという難点を有している。

そこで、従来、これら水溶性抗酸化活性物質の油脂に対する溶解度を高めるために、化学反応によつて例えば没食子酸からは没食子酸プロピル、アスコルビン酸からはアスコルビン酸ステアリン酸エステルのような誘導体に変換して使用されていた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、利用分野によつてはそのような誘導体への変換が好ましくない場合もあり、例えば食品分野においては化学合成品の使用はあまり歓迎されない傾向にある。また誘導体にした場合には、分子量増加に伴ない単位重量当たりの抗酸化活性は低下するにも拘らず価格が上昇するという不都合な点も生じた。

そこで化学合成による誘導体への変換を行な

は二種以上の親水性乳化剤0.1～100重量部にて乳化することによつて得られた水中油型の親水性抗酸化剤に関するものである。

上記の抗酸化剤には必要に応じて相乗剤を添加することができるが、添加の時期としては最初の乳化時が好ましい。

本発明に使用される水溶性抗酸化活性物質としては、特に限定はなく、例えば茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)、没食子酸、アスコルビン酸などのほか、動植物や微生物から抽出された水溶性抗酸化活性成分も本発明の抗酸化剤の原料となり得る。

水溶性抗酸化活性物質を含む水溶液中の該物質の濃度は5～80重量%が好ましく、5重量%以下では抗酸化活性が低くて実用性に乏しく、80重量%以上では経時における抗酸化活性の低下が認められる場合が多くなる。

親油性乳化剤として好適なものとしては、市販の各種クリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪

酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリクリセリン脂肪酸エステル、ベンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油およびレシチンなどがあげられる。親油性乳化剤の使用量は、乳化剤の種類および所望される抗酸化剤の油脂に対する親和性によつても異なるが、水溶性抗酸化活性物質を含む水溶液100重量部に対して約1~500重量部、好ましくは50~500重量部程度である。

親水性乳化剤として好適なものとしては、市販の各種アニオン系、非イオン系、カチオン系、両性系の種々の乳化剤を使用することができる。アニオン系乳化剤としては、例えば石けんN-アシルアミノ酸塩、アルキルエーテルカルボン酸、アシル化ペプチド等のカルボン酸塩、例え

び硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタノ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステルのようなエーテル型活性剤、例えばポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルのようなエステル型活性剤、例えば脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミンオキサイドのような含窒素型活性剤などがあげられる。カチオン系乳化剤としては、例えばアルキルアミン塩、4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、ビリジニウム塩などがあげられ、更に両性系乳化剤としては、例えばカルボキシペタイン型、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムペタイン、レシチンなどがあげられる。親水性乳化剤の使用量は、乳化剤の種類によつても異なるが、親油性抗酸化剤100重量部に対して約0.1~100重量部、好ましく

はアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸およびそのホルマリン組合物、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、ジ-オレフィンスルホン酸塩、N-アシルメチルタクリン等のスルホン酸塩、例えば硫酸化油、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルアリルエーテル硫酸塩、アルキルアミド硫酸塩のような硫酸エステル塩、例えばアルキルリン酸塩、アルキルエーテルリン酸塩、アルキルアリルエーテルリン酸塩のようなリン酸エステル塩などがあげられる。また非イオン系乳化剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、アルキルフェノールホルマリン組合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーなどのエーテル型活性剤、例えばポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油およ

び30~60重量部程度である。

本発明に係る親油性および親水性抗酸化剤には、その抗酸化活性を高めるために相乗剤の一種または二種以上を添加することもできる。相乗剤としては有機酸好適には例えばクエン酸、リンゴ酸、酒石酸のような脂肪族ヒドロキシカルボン酸および油溶性抗酸化活性物質、例えばトコフェロールなどをあげることができる。相乗剤の添加量は待とうとする抗酸化剤に対して0.1~2.0重量%程度が好ましい。

本発明の抗酸化剤は親油性抗酸化剤と親水性抗酸化剤の2種類であるが、前者は油脂に分散させたときに本来の油溶性抗酸化剤より優れた抗酸化活性を示し、後者は、油溶性抗酸化剤を乳化して水分散性としたものより優れた効果を示した。

〔実施例〕

以下に実施例および参考例を示して本発明を更に詳しく説明するが、これによつて限定されるものではない。

実施例 1

茶葉抽出物（茶葉粗カテキン）10%に水10%を加え、加温して溶解させた後、ヘキサクリセリン結合リシノレイン酸エステル（HLB. 3）80%を加え、毎分9000回転で2分間搅拌し乳化を行ない親油性抗酸化剤100%を得た。これをサンプル〔I〕とし、抗酸化活性を第1表に示した。

実施例 2

茶葉抽出物（茶葉粗カテキン）10%およびクエン酸10%に水10%を加え加温溶解させた後ヘキサクリセリン結合リシノレイン酸エステル（HLB. 3）30%と大豆油40%とを加え、毎分9000回転で2分間搅拌して乳化を行ない親油性抗酸化剤100%を得た。これをサンプル〔II〕とし、その活性を第1表に示した。

実施例 3

茶葉抽出物（茶葉粗カテキン）10%およびクエン酸10%に水10%を加え加温溶解させた後ヘキサクリセリン結合リシノレイン酸エス

リンゴ酸10%に水10%を加えて加温溶解させた後、以下実施例2と同様に乳化を行ない親油性抗酸化剤100%を得た。

実施例 7

茶葉抽出物（茶葉粗カテキン）5%に水5%を加えて加温溶解させた後ヘキサクリセリン結合リシノレイン酸エステル（HLB. 3）15%を加え、毎分9000回転で搅拌して乳化を行ない親油性抗酸化剤となした後、これにデカグリセリンモノオレイン酸エステル（HLB. 12）15%およびクリセリン60%からなる溶液を添加し、毎分5000回転で2分間搅拌して乳化し親水性抗酸化剤100%を得た。

上記実施例7で得られた親水性抗酸化剤を10倍水稀釈液とし、製造直後のアソの開きを測定させた。このものの乾燥直後並びに冷蔵4日後および10日後における抽出油脂中の過酸化物価を無処理のもののそれと比較すると、次表のように有意に低かつた。

テル（HLB. 3）30%、天然ビタミンE（トコフェロール含量70%）10%および大豆油30%を加え、毎分9000回転で2分間搅拌し乳化を行ない親油性抗酸化剤100%を得た。これをサンプル〔III〕とし、その活性を第1表に示した。

実施例 4

L-アスコルビン酸1.0%に水30%を加えて溶解させた後ヘキサクリセリン結合リシノレイン酸エステル（HLB. 3）60%を加え、毎分9000回転で2分間搅拌して乳化を行ない親油性抗酸化剤100%を得た。これをサンプル〔N〕とし、その活性を第1表に示した。

実施例 5

茶葉抽出物（茶葉粗カテキン）10%および酒石酸10%に水10%を加えて加温溶解させた後、以下実施例2と同様に乳化を行ない親油性抗酸化剤100%を得た。

実施例 6

茶葉抽出物（茶葉粗カテキン）10%および

	過酸化物価 (meq/kg)		
	直後	冷蔵4日	冷蔵10日
処理区	0	0	10.5
無処理区	5	7.5	20.9

実施例 8

茶葉抽出物（茶葉粗カテキン）5%およびクエン酸5%に水5%を加えて加温溶解させた後、ヘキサクリセリン結合リシノレイン酸エステル（HLB. 3）15%を加え、毎分9000回転で搅拌して乳化を行ない親油性抗酸化剤となした後、これにデカグリセリンモノオレイン酸エステル（HLB. 12）15%およびクリセリン55%からなる溶液を添加し、毎分5000回転で2分間搅拌して乳化し親水性抗酸化剤100%を得た。

実施例 9

茶葉抽出物（茶葉粗カテキン）5%および酒石酸5%に水5%を加えて加温溶解させた後、以下実施例8と同様に乳化を行ない親水性抗酸化剤100%を得た。

実施例 10

茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)5%およびリソグ酸5%に水5%を加えて加温溶解させた後、以下実施例8と同様に乳化を行ない親水性抗酸化剤100%を得た。

実施例 11

茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)5%およびクエン酸5%に水5%を加えて加温溶解させた後、ヘキサクリセリン結合リシノレイン酸エステル(HLB. 3)15%を加え、毎分9000回転で搅拌して乳化を行ない親油性抗酸化剤となした後、これにデカクリセリンモノオレイン酸エステル(HLB. 12)15%、天然ビタミンE(純トコフェロール含有70%)5%およびクリセリン50%からなる混合物を添加し毎分5000回転で2分間搅拌して乳化し親水性抗酸化剤100%を得た。

試験例 過酸化物価(meq/kg)の測定法—リノール酸エチルチオに対する抗酸化活性

高さ35mm、内径15mm、容量5mlのガラス

第1表

過酸化物価(meq/kg)	活性成分として 添加量(ppm)		抗酸化剤 添加量(ppm)	63℃, 16時間	開始時
	リノール酸エチル	チオ			
I	1.6	4.7	4.45	4.45	
II	1.6	3.2	4.30	4.30	
III	1.6	1.8	4.20	4.20	
IV	1.6	1.08	5.30	5.30	
BHT	1.6	9.4	2.5	2.50	
トコフェロール ミックス(80%)	1.6	1.05	5.0	4.00	
対照	1.6	1.45			—

瓶に、リノール酸エチル(東京化成株式会社製、>90%(OC))2gをとり、これにエタノールに溶解させた各抗酸化成分(抗酸化剤)の溶液を第1表に記載の添加量になるように0.05~0.1ml加えてよく混合し(開始時)、密栓することなく63℃±1℃で16時間放置する。この約1gを精密に三角フラスコ(200ml共栓)に秤りとり、溶媒(クロロホルム:水酢酸=2:3(v/v)混合溶媒)25mlを加え密栓して静かに振り混ぜる。次に飽和ヨウ化カリウム水溶液1mlを加えて密栓し、更に1分間静かに振り混ぜる。室温で暗所に5分間放置した後7.5mlの水を加え、搅拌しながらN/100チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。

$$\text{過酸化物価(meq/kg)} = \frac{\text{N/100 Na}_2\text{S}_2\text{O}_5(\mu\text{l}) \times f \times 10}{\text{リノール酸エチル(g)}}$$

f: N/100 Na₂S₂O₅溶液の規定度係数

参考例 茶葉抽出物(茶葉粗カテキン)の製法

煎茶製造時に副産するくず茶葉30kgにメタノール90lを加え、約60℃で約3時間加温抽出した後伊過し、残渣をメタノール30lで洗浄し、約90lのメタノール抽出液を得た。この抽出液に大豆油1.5kgおよび水6.0kgを加えて混ぜ、真空度80mmHg、浴温60℃、冷却水温10℃でメタノールを留去した後分液し、油相5.0kgおよび水相1.05kgを得た。水相を真空度20mmHg、浴温70℃、冷却水温10℃で固体分含量が約80%になるまで濃縮した後別の容器に移し替え、真空度0.5mmHg、棚温60℃で約18時間真空乾燥した。得られた固体物を粉碎することによって、茶葉抽出物の水溶性抗酸化成分の粉末4.5kgが得られた。この粉末中のカテキン純度は約47%でカフェイン含量は約8%であつた。糖類の主成分は果糖、ブドウ糖およびショ糖であり総量は約10%であつた。

〔発明の効果〕

本発明の抗酸化剤は、親油性抗酸化剤および親水性抗酸化剤の2種類から成り、親油性抗酸化剤は油脂に良好に分散し、本来油溶性抗酸化剤であるトコフェロールやブチルヒドロキシトルエンなどよりも油脂に対して高い抗酸化活性を示し、また親水性抗酸化剤は、上記油溶性抗酸化剤の水分散性剤よりも食品中の油脂の酸化防止効果が高かつた。

手続補正書(自発)

昭和62年3月16日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第280984号

2. 発明の名称

抗酸化剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒103

住所 東京都中央区日本橋本町3丁目5番1号

名称 (185) 三共株式会社

代表者 取締役社長 河村喜典 (外1名)

(昭和62年1月1日、住居表示の実施)

4. 代理人

〒140

居所 東京都品川区広町1丁目2番58号

三共株式会社内

電話 492-3131

氏名 弁理士 (6007) 横出庄治 

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容 別紙の通り



1. 明細書第3頁第17行目の

「...利用される。」の後に次の文章を
挿入する。

「例えば、食品では、バター、マーガリン、
ピーナッツバター、その他の動植物油脂から
の油脂食品及び水産物、畜産物の加工品等に
使用される。」。

以上